



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09244237 A**(43) Date of publication of application: **19 . 09 . 97**

(51) Int. Cl.

**G03F 7/004
B41C 1/055
B41N 1/14
G03F 7/075**(21) Application number: **08052737**(22) Date of filing: **11 . 03 . 96**(71) Applicant: **TOYO INK MFG CO LTD**(72) Inventor: **TANAKA YASUHIRO
TOBA YASUMASA****(54) COMPOSITION CAPABLE OF INCREASING
SURFACE ENERGY AND PRINTING PLATE
MATERIAL USING THE SAME**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To unnecessitate a developing process after an imagewise exposing process and to obtain a printing plate using no dampening water at the time of printing by using a solid organopolysiloxane compd. and a photothermic conversion material dispersed in the compd.

SOLUTION: This compsn. is composed of an organopolysiloxane compd. and a photothermic

conversion material dispersed in the compd. The compd. is, e.g. dimethylpolysiloxane, methylhydrogenpolysiloxane, methylpolysiloxane having hydrogen atoms at both terminals, methylphenylpolysiloxane, alkyl modified polysiloxane, amino modified polysiloxane or carboxyl modified polysiloxane. A coloring material effectively absorbing light in a wavelength region from UV to near IR and capable of efficiently converting the light into heat energy is preferably used as the photothermic conversion material.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-244237

(43) 公開日 平成9年(1997)9月19日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/004	5 0 5		G 0 3 F 7/004	5 0 5
B 4 1 C 1/055	5 0 1		B 4 1 C 1/055	5 0 1
B 4 1 N 1/14			B 4 1 N 1/14	
G 0 3 F 7/075	5 2 1		G 0 3 F 7/075	5 2 1

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平8-52737

(22) 出願日 平成8年(1996)3月11日

(71) 出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社
東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72) 発明者 田中 康裕

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋イ
ンキ製造株式会社内

(72) 発明者 鳥羽 泰正

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋イ
ンキ製造株式会社内

(54) 【発明の名称】 表面エネルギーを増加し得る組成物、およびそれを用いた印刷版用材料

(57) 【要約】

【課題】 画像露光後の現像工程を必要とせず、かつ印刷時に湿し水を用いない印刷版用材料および印刷版を提供することを目的とする。

【解決手段】 支持体上に有機ポリシロキサン化合物と光熱変換材料を含む層を形成してなることを特徴とする印刷版用材料を用いて、画像露光することにより、露光部の表面エネルギーを増加せしめインキ反発性を著しく低下させることによりインキ着肉を可能とすることを特徴とする印刷版の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】固体状の有機ポリシロキサン化合物と、該有機ポリシロキサン化合物中に分散された光熱変換材料からなることを特徴とする、光の作用により表面エネルギーを増加し得る組成物。

【請求項2】有機ポリシロキサン化合物がシリコーンゴムであることを特徴とする請求項1記載の組成物。

【請求項3】光熱変換材料が、紫外から近赤外に渡る波長領域において吸収を有する色素から選択される少なくとも一種であることを特徴とする請求項1記載の組成物。

【請求項4】光熱変換材料がカーボンブラックであることを特徴とする請求項1記載の組成物。

【請求項5】請求項1から請求項4記載の組成物からなることを特徴とする印刷版用組成物。

【請求項6】請求項5記載の組成物を支持体上に層形成してなることを特徴とする印刷版用材料。

【請求項7】請求項6の印刷版用材料に画像露光して、露光部の表面エネルギーを増加させ印刷インキ受容部とすることを特徴とする印刷版の製造方法。

【請求項8】請求項7の印刷版の製造方法で得られた印刷版。

【0000】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、表面エネルギーを増加し得る組成物、およびそれを用いた印刷版用材料に関するものであり、さらに詳しくは、色分解画像マスクを用いてランプ光源の露光による製版、あるいはレーザー光源の走査露光によりデジタル画像データから直接製版を可能とし、且つ露光後の現像工程を必要とせず、印刷時に湿し水を用いない表面エネルギーを増加し得る組成物、およびそれを用いた印刷版用材料に関する。

【0002】

【従来の技術】従来の平版印刷版は、親水化処理を施したアルミニウム板、亜鉛板など基板上に感光剤（通常、紫外ないし、近紫外光に感光する。）を塗布したものからなり、製版方法としては感光性層上にポジフィルムあるいはネガフィルムを密着させ、これに高圧水銀ランプなどのランプ光源で露光する方法がとられている。しかし、近年、急速に発展してきた印刷情報のデジタル化に伴い、レーザー光源の走査露光によりデジタル画像データから直接、製版を可能とするレーザー光源を用いたダイレクト製版方法が期待されている。

【0003】また、従来の平版印刷版を用いた印刷は、版面に湿し水と油性インキを交互に供給して、親水性の非画像部を水で湿らせ、親油性の画像部のみにインキを着肉させる方法が採られている。

【0004】このため、湿し水を必要としない平版印刷版材料の開発が求められ、例えば特公昭61-5422

2号公報には、シリコーンゴムのインキ反発性に着目した湿し水不要平版印刷版材料が提案されている。この版材は基板上に感光層、シリコーンゴム層、さらに薄くて透明なカバーフィルムが積層された構造になっている。光照射によって両層間の接着力が増大したり減少したりする現象を利用して未露光部または露光部のシリコーンゴム層のみを除去し、露出した感光層をインキ受容部とするものである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】湿し水と油性インキのバランスの上に成り立つ従来の平版印刷では水量調整技術の難しさが、印刷品質の不安定性につながり、印刷作業者の経験と勘に頼らざるを得ない面があつて合理化或いは自動化を拒む大きな要因となっている。

【0006】特公昭61-54222号公報の湿し水不要平版印刷版材料はシリコーンゴム層を除去して印刷版を形成する現像工程において現像液を用いる必要があるが、現像液を用いる方法では自動現像機を設置するスペースを必要とするだけでなく、現像液が有機溶剤である場合には作業環境上または安全衛生上好ましくないという問題がある。

【0007】また、従来の平版印刷版作製方法に加え、近年、急速に発展してきた、レーザー光源を用いたダイレクト製版方法では、上述のような課題を解決する要求が高く求められている。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、以上の諸点を考慮して、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、本発明に至ったものである。すなわち、本発明は、第一に有機ポリシロキサン化合物と、該有機ポリシロキサン化合物中に分散された光熱変換材料からなることを特徴とする、光の作用により表面エネルギーを増加し得る組成物であり、第二に該組成物を用いた印刷版用組成物であり、第三に該印刷版用組成物を支持体上に層形成してなることを特徴とする印刷版用材料であり、第四に該印刷版用材料に画像露光して露光部の表面エネルギーを増加させ印刷インキの受容部とすることを特徴とする印刷版の製造方法であり、第五に該印刷版の製造方法で得られた印刷版である。

【0009】

【発明の実施形態】以下、詳細にわたって本発明を説明する。本発明に用いられる有機ポリシロキサン化合物の例としては、ジメチルポリシロキサン、メチルヒドロジェンポリシロキサン、両末端ヒドロジェンメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、アルキル変性ポリシロキサン、アミノ変性ポリシロキサン、カルボキシル変性ポリシロキサン、エポキシ変性ポリシロキサン、エポキシ・ポリエーテル変性ポリシロキサン、アルコール変性ポリシロキサン、ポリエーテル変性ポリシロキサン、高級脂肪酸変性ポリシロキサン、ビニル基

含有ポリシロキサン、アルキル・ポリエーテル変性ポリシロキサン、アルキル・アラルキル・ポリエーテル変性ポリシロキサン、フッ素変性ポリシロキサン、メルカプト変性ポリシロキサン、クロロアルキル変性ポリシロキサン、(メタ)アクリロイル変性ポリシロキサンなどが挙げられる。

【0010】具体的には、ジメチルポリシロキサンとして、東芝シリコーン社製のTSF451、XS69-A1753、東レ・ダウコーニング・シリコーン社製のSH200、BY16-140など、メチルヒドロジェンポリシロキサンとして、東芝シリコーン社製のTSF484、TSF483、東レ・ダウコーニング・シリコーン社製のSH1107、BY16-805など、両末端ヒドロキシジメチルポリシロキサンとして、東芝シリコーン社製のYF3800、YF3905、YF3057、YF3807、YF3802、YF3897、東レ・ダウコーニング・シリコーン社製のBY16-801、BY16-817、BY16-873、PRX413など、両末端ヒドロジェンジメチルポリシロキサンとして、チッソ社製のサイラプレーンFM1111、FM1121、FM1125、東芝シリコーン社製のXF40-A2606、XF40-A0153など、メチルフェニルポリシロキサンとして、東芝シリコーン社製のTSF431、TSF433、TSF434、TSF437、TSF4300、YF3804、東レ・ダウコーニング・シリコーン社製のSH510、SH550、SH710など、アルキル変性ポリシロキサンとして、東芝シリコーン社製のTSF4421、TSF4422、TSF4420、XF42-A3160、XF42-A3161、東レ・ダウコーニング・シリコーン社製のSH203、SH230、SF8416、BX16-811F、BY16-846など、アミノ変性ポリシロキサンとして、東芝シリコーン社製のTSF4700、TSF4701、TSF4702、TSF4703、TSF4704、TSF4705、TSF4706、XF42-A2645、XF42-A2646、東レ・ダウコーニング・シリコーン社製のSF8417、BY16-828、BY16-849、BY16-850、BX16-859、BX16-860、BX16-853、BX16-853B、チッソ社製のサイラプレーンFM3311、FM3321、FM3325などが挙げられる。

【0011】カルボキシル変性ポリシロキサンとして、東芝シリコーン社製のTSF4700、TSF4771、東レ・ダウコーニング・シリコーン社製のSF8418など、エポキシ変性ポリシロキサンとして、東芝シリコーン社製のTSF4731、YF3965、XF42-A4439、TSF4730、TSF4732、XF42-A4438、XF42-A5041、TSL9906、TSL9946、TSL9986、XF42-A2262、XF42-A2263、東レ・ダウコーニ

ング・シリコーン社製のSF8411、SF8413、BY16-839、BX16-861、BX16-862、SF8421EG、BY16-845、BX16-863、BX16-864、BX16-865、BX16-866、BY16-855、BY16-855B、チッソ社製のサイラプレーンFM0511、FM0521、FM0525、FM5511、FM5521、FM5525など、エポキシ・ポリエーテル変性ポリシロキサンとして、東レ・ダウコーニング・シリコーン社製のSF8421など、アルコール変性ポリシロキサンとして、東芝シリコーン社製のTSF4750、TSF4751、東レ・ダウコーニング・シリコーン社製のSF8428、SH3771、SH3746、BY11-954、BY16-036、BY16-027、BY16-038、BX16-018、BY16-848、BX16-848B、BX16-001、BX16-002、BX16-003、BX16-004、BY16-005、BX16-009、BX16-010、BX16-011、BX16-012、SF8427、チッソ社製のサイラプレーンFM4411、FM4421、FM4425、FM0411、FM0421、FM0425などが挙げられる。

【0012】ポリエーテル変性ポリシロキサンとして、東芝シリコーン社製のTSF4440、TSF4425、TSF4426、TSF4452、TSF4460、TSF4441、TSF4453、TSF4480、TSF4450、東レ・ダウコーニング・シリコーン社製のSH3749、BX16-033、SH3748、BX16-034、BX16-035、SF8400、SF8410、SF8419など、高級脂肪酸変性ポリシロキサンとして、東芝シリコーン社製のTSF410、TSF411など、高級アルコールエステル変性ポリシロキサンとして、東レ・ダウコーニング・シリコーン社製のSF8422など、ビニル基含有ポリシロキサンとして、東芝シリコーン社製のXF40-A1987、TSL9646、TSL9686、東レ・ダウコーニング・シリコーン社製のBX16-867、BX16-868、チッソ社製のサイラプレーンFM2231、FM2241、FM2242、FP2231、FP2241、FP2242など、アルキル・ポリエーテル変性ポリシロキサンとして、東芝シリコーン社製のTSF4450など、アルキル・アラルキル・ポリエーテル変性ポリシロキサンとして、東レ・ダウコーニング・シリコーン社製のSF8419など、フッ素変性ポリシロキサンとして、東芝シリコーン社製のFQF501、東レ・ダウコーニング・シリコーン社製のFS1265など、メルカプト変性ポリシロキサンとして、東レ・ダウコーニング・シリコーン社製のBX16-838A、BX16-838など、クロロアルキル変性ポリシロキサンとして、東芝シリコーン社製のTSL9236、TSL9

10

20

30

40

50

276、東レ・ダウコーニング・シリコン社製のBX16-835など、(メタ)アクリロイル変性ポリシロキサンとして、チッソ社製のサイラプレーンFM0711、FM0721、FM0725などが挙げられる。

【0013】これら有機ポリシロキサン化合物は2種類以上の混合物として用いることが可能で、また、シロキサン結合を含有しない高分子化合物との混合物として用いてもかまわない。シロキサン結合を含有しない高分子化合物の例として、ビニルモノマーの単一重合体または2成分以上の共重合体が挙げられる。具体的には、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、ドデシル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、2-エチルブチル、1,3-ジメチルブチル、2-エチルヘキシル、2-メチルペンチル、シクロヘキシル、アダマンチル、イソボルニル、ジシクロペンタニル、テトラヒドロフルフリールなどの鎖状、分枝状及び環状アルキルの(メタ)アクリル酸エステルモノマーの、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、4-ヒドロキシブチルなどの水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマー、グリシジル(メタ)アクリレートなどのエポキシ基を含有する(メタ)アクリル酸エステルモノマー、*N*,*N*-ジメチルアミノエチル、*N*,*N*-ジエチルアミノエチル、*t*-ブチルアミノエチルなどのアミノ基を含有する(メタ)アクリル酸エステルモノマー、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロフタル酸などのカルボキシル基を含有するビニルモノマー、エチレンオキサイド変性リン酸(メタ)アクリレートなどのリン酸基含有(メタ)アクリル酸エステルモノマー、アクリルアミド、*N*-ブチルアクリルアミド、*N*,*N*-ジメチルアクリルアミド、*N*-ビニルピロリドン、スチレン、*N*-ビニルカルバゾール、アクリロニトリル、酢酸ビニルなど、シロキサン結合を含有しない高分子化合物として、これら各種モノマーの単一重合体もしくは共重合体が挙げられる。また、さらにビニルブチラール、ビニルアセタール、ビニルホルマールなどが挙げられる。

【0014】さらに、本発明に用いられる有機ポリシロキサン化合物の内、好ましくはシリコーンゴムが挙げられる。これは先に述べたジメチルポリシロキサン化合物の中でも、特に線状のジメチルポリシロキサン化合物などを架橋して得られるものである。有機ポリシロキサン化合物は、分子量が通常千ないし数十万のものであり、常温では液体または固体状のものである。

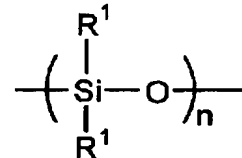
【0015】本発明のシリコーンゴムはその架橋の方法により縮合型シリコーンゴムと付加型シリコーンゴムに分けられる。縮合型シリコーンゴムは、以下に示す有機ポリシロキサン化合物とシリコーン架橋剤との縮合反応

によって得られる。

【0016】縮合型シリコーンゴムに用いられる有機ポリシロキサン化合物は、下記一般式(1)で表される繰返し単位を有するものである。一般式(1)

【0017】

【化1】



【0018】〔式中、 R^1 は、それぞれ独立した水素原子、置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有しても良いアリール基、置換基を有しても良いアルケニル基、置換基を有しても良いアリールアルキル基を表し、 n は2以上の整数を表す。〕

【0019】上記一般式(1)で表される有機ポリシロキサン化合物の置換基 R^1 において、置換基を有しても良いアルキル基としては、具体的にはフッ素、塩素、臭素、水酸基、カルボキシル基、メルカプト基、シアノ基、ニトロ基で置換されていても良い $C_1 \sim C_{18}$ の直鎖状、分岐鎖状、環状アルキル基を指し、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、イソプロピル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-デシルシクロヘキシル基、フルオロメチル基、クロロメチル基、ブromoメチル基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、トリブromoメチル基、ヒドロキシメチル基、カルボキシメチル基、メルカプトメチル基、シアノメチル基、ニトロメチル基、トリフルオロプロピル基等が挙げられる。

【0020】置換基を有しても良いアルケニル基としては、具体的にはフッ素、塩素、臭素、水酸基、カルボキシル基、メルカプト基、シアノ基、ニトロ基で置換されていても良い $C_2 \sim C_{18}$ の直鎖状、分岐鎖状、環状アルケニル基、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-オクテニル基、1-オクタデセニル基、イソプロペニル基、1-シクロヘキセニル基、トリフルオロエテニル基、1-クロロエテニル基、2,2-ジブromoエテニル基、4-ヒドロキシ-1-ブテニル基、1-カルボキシエテニル基、5-メルカプト-1-ヘキセニル基、1-シアノエテニル基、3-ニトロ-1-プロペニル基等が挙げられる。

【0021】置換基を有してもよいアリール基としては、具体的にはフッ素、塩素、臭素、水酸基、カルボキシル基、メルカプト基、シアノ基、ニトロ基で置換されていても良い $C_6 \sim C_{18}$ の単環、縮合多環アリール基、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、9-ア

10

20

30

40

50

ンスリル基、9-フェナントリル基、1-ピレニル基、5-ナフタセニル基、1-インデニル基、2-アズレニル基、1-アセナフチル基、9-フルオレニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、2,3-キシリル基、2,5-キシリル基、メシチル基、p-クメンル基、p-ドデシルフェニル基、p-シクロヘキシルフェニル基、4-ビフェニル基、o-フルオロフェニル基、m-クロロフェニル基、p-プロモフェニル基、p-ヒドロキシフェニル基、m-カルボキシフェニル基、o-メルカプトフェニル基、p-シアノフェニル基、m-ニトロフェニル基等が挙げられる。

【0022】さらに、置換基を有しても良いアリーラル基としては、具体的にはフッ素、塩素、臭素、水酸基、カルボキシル基、メルカプト基、シアノ基、ニトロ基で置換されていても良いC₇~C₁₈の単環、縮合多

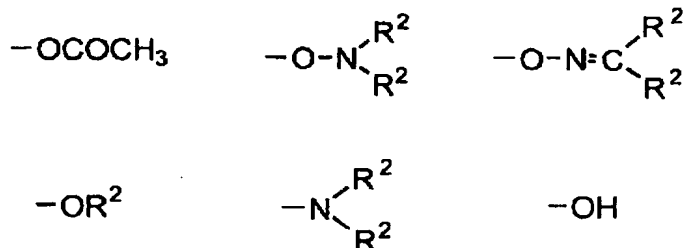
*環アリーラルアルキル基としては、ベンジル基、p-トリルメチル基、2-ナフチルメチル基、9-アンスリルメチル基、4-(9-アンスリル)ブチル基、o-フルオロベンジル基、m-クロロベンジル基、p-プロモベンジル基、p-ヒドロキシベンジル基、m-カルボキシベンジル基、o-メルカプトベンジル基、p-シアノベンジル基、m-ニトロベンジル基等が挙げられる。

【0023】次に、縮合型シリコーンゴムに用いられる、シリコーン架橋剤としては、下記一般式(2)で表される官能基を少なくとも一つ以上有する化合物が挙げられる。

一般式(2)

【0024】

【化2】



【0025】〔式中、R²は置換基を有しても良いアルキル基である〕

【0026】上記一般式(2)で表されるシリコーン架橋剤の置換基R²において、置換基を有しても良いアルキル基としては、具体的には塩素、臭素、水酸基、カルボキシル基、メルカプト基、シアノ基、ニトロ基で置換されていても良いC₁~C₁₈の直鎖状、分岐鎖状、環状アルキル基を指し、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-デシルシクロヘキシル基、フルオロメチル基、クロロメチル基、プロモメチル基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、トリプロモメチル基、ヒドロキシメチル基、カルボキシメチル基、メルカプトメチル基、シアノメチル基、ニトロメチル基、トリフルオロプロピル基等が挙げられる。

【0027】このようなシリコーン架橋剤の例としては、ケトオキシムシラン、アルコキシシラン、アミノシラン、アミドシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、テトラアセトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、アセトキシシラン、エチルトリアセトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、ジエチルジアセトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジ

メチルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリス(アセトンオキシム)シラン、メチルトリ(N-メチル、N-アセチルアミノ)シラン、ビニルトリ(メチルエチルケトオキシム)シラン、メチルトリ(メチルエチルケトオキシム)シランまたはそのオリゴマーなどを挙げるができる。

【0028】これらの架橋剤は、いずれも有機ポリシロキサン化合物100重量部に対して0.5~30重量部の範囲で用いるのが好ましい。

【0029】さらに、架橋反応によって縮合型シリコーンゴムを得るために、上記の成分の他に、チタン、錫、亜鉛、コバルト、鉛、カルシウム、マンガンなどの金属の有機カルボン酸塩またはエステル、例えばジプロポキシチタニウムビスアセチルアセトナート、ラウリル酸ジブチルスズ、スズ()オクトエート、ナフテン酸コバルトなど、あるいは塩化白金酸、ナフテン酸のような触媒が添加されてもよい。

【0030】一方、付加型シリコーンゴムとは、不飽和基を有する有機ポリシロキサン化合物、例えばビニル基(-CH=CH₂)等に架橋剤中の水系基が付加して架橋するようなものを言う。

【0031】具体的にはビニル基含有ポリシロキサン化合物、水素化ポリシロキサン化合物等に白金系触媒(例えば塩化白金酸)を混合させたものが挙げられる。このような不飽和基を有するポリシロキサン化合物は、前記一般式(1)同様の主鎖を有するものである。

【0032】本発明に用いられるシリコーンゴムにおい

て、縮合型シリコーンゴムの具体例としては、例えば東レ・ダウコーニング・シリコーン社製のPRX305、SE5060、SE5070、SE5004、SH237、SE9140、SE1980クリヤー、SE1980ホワイト、SE1980グレー、SE1980ブラック、信越化学工業社製のKE42、KE41、KE42S、KE420、FE123、KE45、KE44、KE441、KE445、KE45S、E4525、KE40RTV、KE402、KE4560、KE4576、KE4588、KE348、KE347、KE3475、KE3490、KE3491、KE3492、KE3493、KE3494、KE4898、KE4897、KE4896、KE4895、KE4890、KE4866、KE4805、KE1830、KE1842、KE119、KE1091、KE1092、KE1223、KE108、KE66、KE67、KE68、KE10、KE12、KE17、KE20、KE30、KE112、KE24、KE113、KE1400、KE1402、KE116など、東芝シリコーン社製のYSR3022、TSE3503、TSE3504、TSE350、TSE3502、XE12-246、TSE3508、XE12-A4001、YE3085、TSE387、TSE388、TSE3886、TSE389、YE5505、YE5942、TSE397、TSE399、TSE3663、TSE3223、TSE325など、ダウコーニングアジア社製のシラスコンRTV8600などが挙げられる。

【0033】また、付加型シリコーンゴムの具体例としては、例えば東レ・ダウコーニング・シリコーン社製のSRX625B、SD8001、BY25-809、DY38-008、DY38-034、DY38-038、DY38-039、DY38-047など、信越化学工業社製のKE1204、KE1205、KE1206、KE1223、KE103、KE106、KE109、KE104Gel、KE1052、KE110Gel、KE1212、KE1800、KE521、KE1300、KE1600、KE1225など、東芝シリコーン社製のTSE322、TSE322-B、TSE3212、TSE3221、TSE325、TSE325-B、TSE3250、TSE3251、TSE3251-C、TSE3252、TSE3253、TSE326、TSE3331、TSE3033、TSE3320、TSE3360、XE14-237、TSE3315、YR3286、YR3340、TSE3280-G、TSM6281、TSE3562、TSE3453、TSE3453T、TSE3455T、TSE3450、YE5626、TSE3466、TSE3402など、ダウコーニングアジア社製のシラスコンRTV7500、シラスコンRTV4161、シラスコンRTV4168などが挙げられる。

【0034】本発明のシリコーンゴムには、縮合型および付加型シリコーンゴムのいずれかあるいは、これらの混合物を用いることが可能である。また、一つの有機ポリシロキサン化合物の中に水酸基と不飽和基等を有する縮合かつ付加型のものを使用することが可能である。

【0035】また、シリコーンゴムの強度を向上させ、印刷作業中に生じる摩擦に耐えるシリコーンゴムを得るためには、例えばシリカ、炭酸カルシウム、酸化チタンなどの充填剤（フィラー）を混合することもできる。予めフィラーの混合されたシリコーンゴムは、シリコーンゴムストック、あるいはシリコーンゴムディスパージョンとして市販されており、コーティングによりシリコーンゴム膜を得ることが好ましい場合には、RTV（Room Temperature Vulcanizing Rubber、室温硬化型ゴム）あるいはLTV（Low Temperature Vulcanizing Rubber、加熱硬化型ゴム）シリコーンゴムのディスパージョンが好んで用いられる。

【0036】次に、本発明で用いられる光熱変換材料としては、紫外から近赤外にわたる波長領域において光の波長を有効に吸収し効率良く熱エネルギーに変換できる色素が好ましく用いられる。

【0037】光熱変換材料の具体例としては、例えば、カーボンブラック、カルコン系色素やジベンザルアセトン系色素などに代表される不飽和ケトン類、ベンジルやカンファーキノンなどの代表される1，2-ジケトン系色素、ベンゾイン系色素、フルオレン系色素、ナフトキノ系色素、アントラキノ系色素、キサントン系色素、チオキサントン系色素、キサントン系色素、チオキサントン系色素、キノニン系色素、クマリン系色素、ケトクマリン系色素、チオケトクマリン系色素、シアニン系色素、ケトシアニン系色素、メロシアニン系色素、オキソノール系色素、スチリル系色素、アクリジン系色素、アジン系色素、チアジン系色素、オキサジン系色素、インドリン系色素、アズレン系色素、アズレニウム系色素、スクワリリウム系色素、ポルフィリン系色素、テトラベンゾポルフィリン系色素、テトラナフトポルフィリン系色素、トリアリールメタン系色素、テトラアザポルフィリン系色素、フタロシアニン系色素、ナフトロシアニン系色素、テトラアザポルフィラジン系色素、テトラピラジノポルフィラジン系色素、テトラキノキサリロポルフィラジン系色素、テトラフィリン系色素、アヌレン系色素、ピリリウム系色素、チオピリリウム系色素、ピラン系色素、スピロピラン系色素、スピロオキサジン系色素、チオスピロピラン系色素、ローダミン系色素、トリスアゾ系色素、ジチオール金属錯体系色素、有機ルテニウム錯体などが挙げられ、その他には、さらに大河原信ら編、「系色素ハンドブック」（1986年、講談社）、大河原信ら編、「機能性系色素の化学」（1981年、シーエムシー）、池森忠三朗ら編、「特殊機能材料」（1986年、シーエムシー）に記載

の色素、米国特許3, 652, 275、米国特許4, 162, 162、米国特許4, 268, 667、米国特許4, 351, 893、米国特許4, 454, 218、米国特許4, 535, 052、特開平2-85858、特開平2-216154、特開平5-27436に記載の不飽和ケトン系色素など、露光する光の波長に吸収がある化合物が挙げられる。これらの色素は、必要に応じて任意の比率で2種以上の混合物として用いてもよい。また、これらの色素のうち、キサンテン系色素、チオキサンテン系色素あるいはオキシノール系色素のごときアニオン性染料の場合は、アリアルジアゾニウムカチオン、ジアリアルヨードニウムカチオン、トリアリアルスルホニウムカチオン、ジアルキルフェナシルスルホニウムカチオン、ジアルキルフェナシルスルホキシニウムカチオン、アルキルアリアルフェナシルスルホニウムカチオン、アルキルアリアルフェナシルスルホキシニウムカチオン、ジアリアルフェナシルスルホニウムカチオンあるいはジアリアルフェナシルスルホキシニウムカチオンなどのオニウムカチオンがイオン結合した化合物であっても良く、また、一方、シアニン系色素、アズレニウム系色素、ピリリウム系色素あるいはチオピリリウム系色素のごときカチオン性染料の場合は、トリアリアルアルキルホウ素アニオンなどのホウ酸アニオンがイオン結合した化合物でも良い。これら光熱変換材料の内、特に、カーボンブラックは紫外から近赤外まで幅広い吸収波長を有し、かつ吸光係数が高く光熱変換効率が高い点で好ましく用いられる。

【0038】本発明における印刷版用組成物中に使用される光熱変換材料は、有機ポリシロキサン化合物の1~30重量%が適当であり、さらに好ましくは5~20重量%である。

【0039】次に、本発明の印刷版用材料について詳細を説明する。本発明に用いられる支持体は、通常の平版印刷機に装着できる柔軟性を有し、印刷時にかかる荷重に耐えうる寸度的に安定したものであれば層構成を含め、いかなる材質のものも制限されない。

【0040】支持体の具体例としては、例えばコート紙などの紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、酢酸・酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリサルフォン、ポリビニルアセタール、ポリビニルアルコールセロファン、ポリアミド、ポリイミドなどのプラスチックフィルム、アルミニウム板、亜鉛、銅、鋼等の金属板、クロム、亜鉛、銅、ニッケル、アルミニウムおよび鉄等がメッキまたは蒸着された金属板、あるいはシート状フォーム、柔軟性ゴム状シート、柔軟性プラスチックまたはゴムを塗被した不織布および織布、およびこれらの材料の複合体などであ

る。支持体には塗膜との接着性を高めたり、耐久性を向上するなどの目的で、あらかじめ含浸またはコーティング処理を施しておくことも可能である。特に、アルミニウム板、またはアルミニウム箔と他の複合材料が好ましく、耐刷性の点から、アルミニウム板が好ましい。支持体の厚みとしては50~300 μ mにすることが好ましく、100~200 μ mの範囲がより好ましく用いられる。

【0041】シリコーンゴムの接着性、あるいは、保存性の点から、支持体、特にアルミニウム板、またはアルミニウム箔と他の複合材料は公知の方法で表面処理して使用される。

【0042】例えば、アルミニウム板の表面を砂目立てした後、ケイ酸塩で処理する方法（米国特許第2, 714, 066号）、有機酸塩で処理する方法（米国特許第2, 714, 066号）、ホスホン酸およびそれらの誘導体で処理する方法（米国特許第3, 220, 832号）、ヘキサフルオロジルコン酸カリウムで処理する方法（米国特許第2, 946, 683号）、陽極酸化する方法および陽極酸化後、アルカリ金属ケイ酸塩の水溶液中で処理する方法（米国特許第3, 181, 461号）等がある。アルミニウム板の表面を砂目立てする方法は、表面を脱脂した後、ブラシ研磨法、ボール研磨法、化学研磨法、電解エッチング法が用いられ、好ましくは、深くて均質な砂目の得られる電解エッチング法で砂目立てされる。陽極酸化処理は例えばリン酸、クロム酸、ホウ酸、硫酸等の無機塩もしくはシュウ酸等の有機酸の単独、あるいはこれらの酸二種以上を混合した水溶液中で、好ましくは硫酸水溶液中でアルミニウム板を陽極として電流を通じることによって行われる。陽極酸化被膜量は、5~60mg/dm²が好ましく、さらに好ましくは5~30mg/dm²である。アルミニウム板、またはアルミニウム箔の表面を砂目立てした後、陽極酸化処理し、さらにケイ酸塩で処理するのが特に好ましく、ケイ酸処理は、例えば、ケイ酸ナトリウム水溶液、濃度0.1~3%、温度80~95℃で10秒から2分間浸漬して行われ、好ましくはその後40~95℃の水に10秒~2分間浸漬して処理される。

【0043】本発明の印刷版用組成物は、有機ポリシロキサン化合物と光熱変換材料を任意の割合で適当な溶媒中に分散させ、得られた溶液を支持体上に層形成して印刷版用材料として使用することが可能である。層の厚みとしては、0.5 μ m~100 μ mが好ましく、1 μ m~50 μ mの範囲がより好ましく用いられる。

【0044】必要に応じて該シリコーンゴム層上にラミネーター等を用いて保護フィルムを設けることができる。

【0045】保護フィルムとしては、露光しようとする光の波長に吸収がなく、そのものが単一或いは複数層からなっているものなら差し支えはないが、シリコーンゴム層に接触する面は、フィッシュアイが少なく且つシリ

コーンゴム層との剥離性が良く、不必要な可塑剤が析出してこないようなものが好ましい。更に、保護フィルムとしての剛性の確保を目的としてシリコーンゴム層と直に接触しない面に別の剛性の強い材料を裏打ちしても構わない。この時の裏打ちする材料としては特に制限を設けるものではない。

【0046】保護フィルムに用いられるものとして、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリカーボネートなど、あるいはこれらを貼り合わせて複数層にしたものが挙げられる。

【0047】次に、本発明の印刷版用材料を使用するに際しての、印刷版の製造方法について説明する。

【0048】本発明の印刷版は、従来の技術で述べた従来の平版印刷版作製方法によって、あるいは、レーザー光源を用いたダイレクト製版方法によって製造することができる。特に、レーザー光源を用いたダイレクト製版方法によって作製した印刷版用材料に、画像データを出力できる紫外線、可視線もしくは近赤外線レーザー描画装置（例えば、He-Cdレーザー、窒素ガスレーザー、Arイオンレーザー、He-Neレーザー、クリプトンレーザー、半導体レーザー、Nd-YAGレーザー、あるいはエキシマレーザーなどを搭載し、ガルバノミラー方式、ポリゴンミラー方式、内面円筒露光方式または外面円筒露光方式などのレーザー描画方式）を用いて画像露光を行い、印刷版を作製する。

【0049】

【作用】本発明で使用する印刷版用材料は、その材料表面のインキ反発性により印刷インキは着肉せず、一方、光を照射した部分には、印刷インキが着肉し、印刷可能とする。これは光により光熱変換材料が発熱して表面近傍の有機ポリシロキサン化合物が化学変化し、該印刷版用材料の表面エネルギーが増加することで、インキ反発性が著しく低下することにより印刷インキが着肉するものと考えられる。

【0050】〔実施例1〕有機ポリシロキサン化合物としてエポキシ基とポリアルキレングリコール基を有するジメチルポリシロキサン（東レ・ダウコーニング・シリコーン社製、商品名SF8421）を100重量部、光熱変換材料として2,6-ビス（4-メトキシフェニル）-4-（4-ブトキシフェニル）チアピリウムテトラフルオロボレート（MA77・三菱カーボン社製）を用い、他は同様の操作を行ったところ、マゼンタ色の地汚れのない良好な印刷物が得られた。

【0051】この溶液を、アルミニウム板上にスピンコーティング法を用いて塗布し、200℃のオーブン中で10分間乾燥し、印刷版用材料を作製した。乾燥後の膜厚は5μmであった。

【0052】この印刷版用材料に、レーザー走査露光機（LK3001・ジェネラルスキャニング社製、アルゴンイオンレーザー（Lexel95（488nm光を使

用）・レクセルレーザー社製）を用いて、200mJ/cm²のエネルギーを走査露光し印刷版を作製した。得られた印刷版は毎葉印刷機（Lithrone26・小森コーポレーション社製）、および水なし用毎葉インキ（アクアレススーパーFC・マゼンタ・東洋インキ社製）を用いて、アート紙（特菱アート・三菱製紙社製）に印刷を行ったところ、マゼンタ色の地汚れのない良好な印刷物が得られた。

【0053】また、上記の印刷版の非照射部分および照射部分の表面エネルギーの差を検証するため、水（蒸留水）に対する接触角を接触角測定装置（FACE CONTACT-ANGLEMETERCA-A型・協和界面科学社製）を用いて測定したところ、非照射部分では115°を有しているが、照射部分は完全濡れ（≒0°）状態に変化したことを確認した。

【0054】〔実施例2〕実施例1において有機ポリシロキサン化合物としてエポキシ基とポリアルキレングリコール基を有するジメチルポリシロキサン（東レ・ダウコーニング・シリコーン社製、商品名SF8421）に換え、シリコーンゴム（ダウコーニング・アジア社製、商品名シラスコンRTV4168）を用い、他は同様の操作を行ったところ、マゼンタ色の地汚れのない良好な印刷物が得られた。

【0055】〔実施例3〕実施例1において、光熱変換材料として2,6-ビス（4-メトキシフェニル）-4-（4-ブトキシフェニル）チアピリウムヘキサフルオロボレートに換え、カーボンブラック（MA77・三菱カーボン社製）を用い、他は同様の操作を行ったところ、マゼンタ色の地汚れのない良好な印刷物が得られた。

【0056】〔実施例4〕実施例1において、有機ポリシロキサン化合物としてエポキシ基とポリアルキレングリコール基を有するジメチルポリシロキサン（東レ・ダウコーニング・シリコーン社製、商品名SF8421）に換え、シリコーンゴム（ダウコーニング・アジア社製、商品名シラスコンRTV4168）を、光熱変換材料として2,6-ビス（4-メトキシフェニル）-4-（4-ブトキシフェニル）チアピリウムヘキサフルオロボレートに換え、カーボンブラック（MA77・三菱カーボン社製）を用い、他は同様の操作を行ったところ、マゼンタ色の地汚れのない良好な印刷物が得られた。

【0057】〔実施例5〕実施例4において、アルゴンイオンレーザー（Lexel95（488nm光を使用）・レクセルレーザー社製）に換え、半導体レーザー（LT090MD（780nm光を使用）・シャープ社製）を用い、他は同様の操作を行ったところ、マゼンタ色の地汚れのない良好な印刷物が得られた。

【0058】〔実施例6〕実施例4において、アルゴンイオンレーザー（Lexel95（488nm光を使

用)・レクセルレーザー社製)に換え、エキシマレーザー(L4500(248nm光を使用)・浜松ホトニクス社製)を用い、他は同様の操作を行ったところ、マゼンタ色の地汚れのない良好な印刷物が得られた。

【0059】[実施例7] 実施例4において、レーザー走査露光機(LK3001・ジェネラルスキャニング社製、アルゴンイオンレーザー(Lexel95(488nm光を使用)・レクセルレーザー社製))に換え、100Wの超高压水銀ランプ(USH-102D・ウシオ電機社製)を用いて、該印刷版用材料に色分解画像マス*10

*クを密着して10分間露光を行い、他は同様の操作を行ったところ、マゼンタ色の地汚れのない良好な印刷物が得られた。

【0060】

【発明の効果】本発明における有機ポリシロキサン化合物と、該有機ポリシロキサン化合物中に分散された光熱変換材料からなる、表面エネルギーを増加し得る組成物、およびそれを用いた印刷版用材料の使用により、画像露光後の現像工程を必要とせず、かつ印刷時に湿し水を用いない印刷版を提供することが可能となる。